

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-235866

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-035569

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1999

(72)Inventor : WATANABE HIROSHI

OTA TAEKO

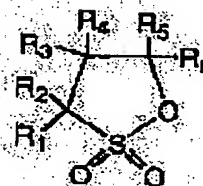
FUJITANI SHIN

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the charge and discharge cycle characteristic and the storage characteristic in the charge condition by including gamma sultone compound in the nonaqueous electrolyte provided in a battery with a negative electrode and a positive electrode mainly composed of a material capable of storing and discharging lithium or the lithium metal.

SOLUTION: The gamma sultone compound expressed with a formula and included at 0.01-3.0 mole/l of content forms a stable film of quality in a surface of a negative electrode. This film cuts a contact of the negative electrode with the solvent molecule so as to restrict the lowering of the discharge capacity in the charge and discharge cycle, and smoothenes the transference of charge from the negative electrode and the diffusion of the lithium ion in the electrolyte, and prevents the gradation of the nonaqueous electrolyte. As an electrolyte salt, one or more kinds of LiPF₆, LiBF₄ and LiN(C₂F₅SO₂)₂ is desirably used, and the battery performance is improved more. As the positive electrode active material, lithium compound oxide including one or more kinds of transition metal is used. In the formula, R₁-R₆ separately means hydrogen alkyl group having 1-6 carbon and fluorine atom substituent alkyl group having 1-6 carbon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-235866
(P2000-235866A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

データベース (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-35569

(22) 出願日

平成11年2月15日 (1999.2.15)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 太田 妙子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠

最終頁に続く

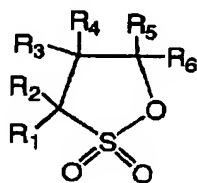
(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、リチウム金属またはリチウムの吸蔵・放出が可能な物質を主材とする負極と、非水系電解質とを備える非水系電解質二次電池において、充放電サイクル特性及び保存特性を改善する。

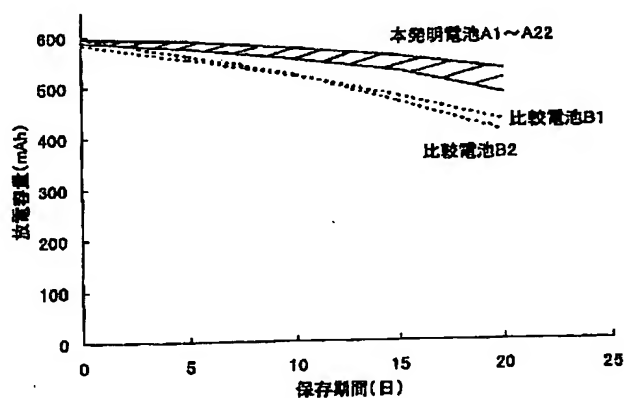
【解決手段】 非水系電解質中に、以下の一般式 (I) で示される γ -スルトン化合物を含有させたことを特徴としている。

【化1】



(I)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフッ素原子置換アルキル基を表す。)

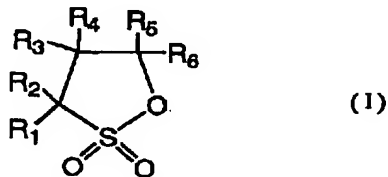


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウム金属またはリチウムの吸蔵・放出が可能な物質を主材とする負極と、非水系電解質とを備える非水系電解質二次電池において、前記非水系電解質が、以下の一般式（I）で示される γ -スルトン化合物を含有していることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【化1】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフッ素原子置換アルキル基を表す。）

【請求項2】 前記 γ -スルトン化合物が、0.01～3.0mol/l含有されていることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項3】 前非水系電解質が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 及び $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ から選ばれる少なくとも一種の電解質塩を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項4】 前記正極が、遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物を活性物質として含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解質二次電池に関するものであり、特に充放電サイクル特性を向上させることができる非水系電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非水系電解質二次電池の電解液として、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの溶媒に、 $LiPF_6$ や $LiClO_4$ などの電解質溶質を溶かした非水系電解液を使用した場合、溶質や溶媒の分解に起因して非水系電解液が劣化するため、電池の充放電サイクル特性が著しく低下するという問題があった。

【0003】 このような問題を解消するため、特開平8-241732号公報では、非水系電解液中にジオキシドフェンを添加し、これにより電解液の安定性の向上を図ることが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、リチウム二次電池においては、さらなる充放電サイクル特性の向上が望まれており、上記公報に提案されているジオキ

(2)

特開2000-235866

2

シドチオフェンの添加による方法では、未だ不十分なものであった。

【0005】 また、充電状態の保存特性についても、その向上が従来より求められている。本発明の目的は、充放電サイクル特性に優れ、かつ充電状態の保存特性に優れた非水系電解質二次電池を提供することにある。

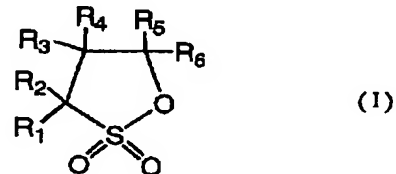
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水系電解質二次電池（以下、「本発明電池」という場合がある。）

10 は、正極と、リチウム金属またはリチウムの吸蔵・放出が可能な物質を主材とする負極と、非水系電解質とを備える非水系電解質二次電池であり、非水系電解質が以下の一般式（I）で示される γ -スルトン化合物を含有していることを特徴としている。

【0007】

【化2】



【0008】 （式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のフッ素原子置換アルキル基を表す。）

本発明電池においては、上記 γ -スルトン化合物が非水系電解質中に添加されているので、充放電サイクル時に起こる放電容量の低下を抑制することができ、充放電サイクル特性を向上させることができる。このように放電容量の低下が抑制されるのは、非水系電解質中に上記 γ -スルトン化合物が添加されることにより、負極の表面に上記 γ -スルトン化合物による安定でかつ良質な被膜が形成され、これにより負極と溶媒分子の接触が断たれるためと思われる。

30 【0009】 また、本発明電池によれば、充電状態の保存特性を向上させることができる。これは、上記のような γ -スルトン化合物による被膜の形成により、負極からの電荷移行及び負極から電解質へのリチウムイオンの拡散をスムーズに行うことができ、かつ非水系電解質の劣化を防止することができるためと思われる。

40 【0010】 本発明において、非水系電解質中に添加する γ -スルトン化合物は、上記一般式（I）で示されるものであり、式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～6の、好ましくは炭素数1～5のフッ素原子置換アルキル基を表している。

50 【0011】 上記一般式（I）で示される γ -スルトン化合物の具体例としては、例えば、 γ -スルトン、 α -

(3)

特開2000-235866

3

トリフルオロメチル- γ -スルトン、 β -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 γ -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 α -メチル- γ -スルトン、 α 、 β -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α 、 α -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α -ウンデカフルオロペンチル- γ -スルトン、 α -ヘプタフルオロプロピ

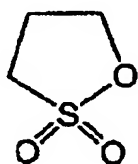
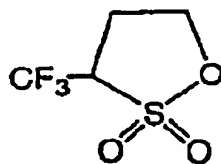
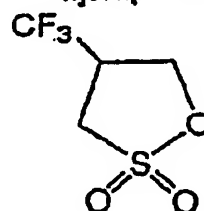
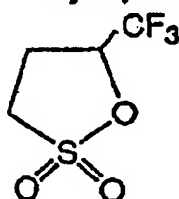
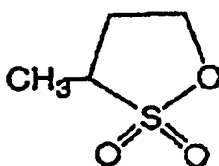
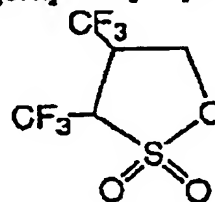
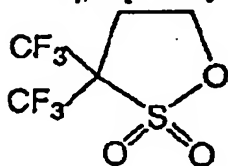
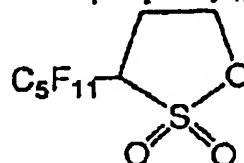
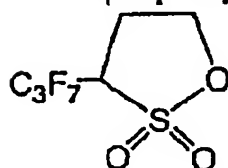
4

ル- γ -スルトンなどが挙げられ、それらはいずれも本発明において使用される。

【0012】上記の γ -スルトン化合物の具体的な構造を以下に示す。

【0013】

【化3】

 γ -スルトン α -トリフルオロメチル- γ -スルトン $R_1 \text{ or } R_2 = -CF_3$  β -トリフルオロメチル- γ -スルトン $R_3 \text{ or } R_4 = -CF_3$  γ -トリフルオロメチル- γ -スルトン $R_5 \text{ or } R_6 = -CF_3$  α -メチル- γ -スルトン $R_1 \text{ or } R_2 = -CH_3$  α 、 β -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン $R_1 \text{ or } R_2 = -CF_3$ $R_3 \text{ or } R_4 = -CF_3$  α 、 α -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン $R_1, R_2 = -CF_3$  α -ウンデカフルオロペンチル- γ -スルトン $R_1 \text{ or } R_2 = -C_5F_{11}$  α -ヘプタフルオロプロピル- γ -スルトン $R_1 \text{ or } R_2 = -C_3F_7$ 

【0014】上記構造式において、 γ -スルトンの $R_1 \sim R_6$ は、水素原子である。また、 α -トリフルオロメチル- γ -スルトンでは、 R_1 もしくは R_2 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原子置換アルキル基であり、 β -トリフルオロメチル- γ -スルトンでは、 R_3 もしくは R_4 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原

子置換アルキル基であり、 γ -トリフルオロメチル- γ -スルトンでは、 R_5 もしくは R_6 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原子置換アルキル基である。

【0015】また、 α -メチル- γ -スルトンでは、 R_1 もしくは R_2 が $-CH_3$ で表される炭素数1のアルキル基である。また、 α 、 β -ジ(トリフルオロメチル)

5

ーγースルトンでは、 R_1 もしくは R_2 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原子置換アルキル基、 R_3 もしくは R_4 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原子置換アルキル基であり、 α 、 α -ジ（トリフルオロメチル）ーγースルトンでは、 R_1 及び R_2 が $-CF_3$ で表される炭素数1のフッ素原子置換アルキル基である。

【0016】また、 α -ウンデカフルオロペンチルーγースルトンでは、 R_1 もしくは R_2 が $-C_5F_{11}$ で表される炭素数5のフッ素原子置換アルキル基であり、 α -ヘプタフルオロプロピルーγースルトンでは、 R_1 もしくは R_2 が $-C_3F_7$ で表される炭素数3のフッ素原子置換アルキル基である。

【0017】本発明において、γースルトン化合物の非水系電解質（非水系電解液）への添加は、少量でもその効果を発揮するが、添加量としては、非水系電解質に対して0.01～3.0mol/lが好ましく、さらに好ましくは、0.1～2.0mol/lである。

【0018】非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート（BC）等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン（EME）などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

【0019】なかでも、本発明で規定する添加剤との相性が良く、サイクル特性を向上させる上で特に好ましい溶媒は、一種または二種以上の環状炭酸エステルと一種または二種以上の鎖状炭酸エステルとの体積比1:4～4:1の混合溶媒である。前記環状炭酸エステルとしては、EC、PC、VC及びBCの一種、鎖状炭酸エステルとしては、DMC、DEC及びEMCの一種が例示できる。

【0020】非水系電解液に溶解させる溶質である電解質塩として、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 及び $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ から選ばれる少なくとも一種を使用することにより、電池特性を一層向上させることができる。

【0021】また、正極材料（活物質）としては、二酸化マンガ、 Li 含有マンガ酸化物、 Li 含有コバルト酸化物、 Li 含有バナジウム酸化物、 Li 含有ニッケル酸化物、 Li 含有鉄酸化物、 Li 含有クロム酸化物、 Li 含有チタン酸化物等の、遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物が例示される。

【0022】さらに、負極材料（活物質）としては、金属リチウム；リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金；黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料； SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

(4)

特開2000-235866

6

【0023】本発明は、正極と、負極と、非水系電解質とを備える非水系電解質リチウム二次電池に適用されるものであり、種々のタイプのリチウム二次電池に適用することができる。例えば、正極と負極の間にポリプロピレン製多孔膜などからなるセパレータを設けた非水系電解液二次電池に適用することができる。また、高分子電解質に非水系電解液を含浸させ、ゲル状高分子電解質とした高分子固体電解質リチウム二次電池にも適用することができる。

10 【0024】本発明の非水系電解質二次電池は、充放電サイクル特性及び保存特性に優れている。充放電サイクル特性に優れている理由としては、非水系電解質中に添加されたγースルトン化合物によって、負極の表面に安定な被膜が形成され、この被膜により負極と溶媒分子の接触が断たれ、このため充放電時における電解液の分解反応が抑制され、充放電における可逆性が向上するためと考えられる。また、充放電状態のみならず、保存状態においても電解液が安定に存在し得るため、保存特性にも優れていると考えられる。

20 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0026】（実験1）この実験では、非水系電解液に添加する添加剤の種類と、電池の充放電サイクル特性の関係を調べた。

30 【0027】〔正極の作製〕 $LiCoO_2$ 粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

40 【0028】〔負極の作製〕天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

50 【0029】〔非水系電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $LiPF_6$ を0.5mol/l溶かした溶液に、さらにγースルトン、 α -トリフルオロメチルーγースルトン、 β -トリフルオロメチルーγースルトン、 γ -トリフルオロメチルーγースルトン、 α -メチルーγースルトン、 α 、 β -ジ（トリフルオロメチル）ーγースルトン、 α 、 α -ジ（トリフルオロメチル）ーγースルトン、 α -ウンデカフルオロペンチルーγースルトン、 α -ヘプタフルオロプロピルーγースルトンを非水系電解液

(5)

特開2000-235866

7

8

に対して1.0mol/lとなるように添加混合して非水系電解液を調製した。

【0030】〔電池の作製〕上記正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解液二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm）の本発明電池A1～A9及び比較電池B1、B2を作製した。なお、いずれの電池も、セパレータとしてポリプロピレン製の多孔膜を用いた。

【0031】〔充放電サイクル試験〕各電池を、室温（25℃）にて、200mAで4.2Vまで定電流充電した後、200mAで3.0Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

電池	添加剤	初期放電容量 (mAh)	50サイクル後 容量 (mAh)	放電容量 残存率 (%)
A1	γ -スルトン	596	509	85.4
A2	α -トリフルオロメチル γ -スルトン	596	517	86.7
A3	β -トリフルオロメチル γ -スルトン	589	507	86.1
A4	γ -トリフルオロメチル γ -スルトン	590	506	85.7
A5	α -メチル γ -スルトン	590	491	83.2
A6	α , β -ジ（トリフルオロメチル） γ -スルトン	590	499	84.5
A7	α , α -ジ（トリフルオロメチル） γ -スルトン	589	497	84.4
A8	α -ウンデカフルオロペンチル γ -スルトン	588	507	86.3
A9	α -ヘプタフルオロプロピル γ -スルトン	596	516	86.5
B1	無添加	598	426	71.3
B2	ジオキシドチオフェン	586	430	73.4

【0033】表1より、本発明電池A1～A9は、添加剤を添加していない比較電池B1及び添加剤としてジオキシドチオフェンを添加した比較電池B2に比べて、500サイクル後の放電容量残存率が高く、サイクル特性が良いことが分かる。

【0034】また、フッ素置換アルキル基を有する α -トリフルオロメチル γ -スルトンは、アルキル基を有する α -メチル γ -スルトンに比べて、サイクル特性に優れる傾向が見られた。これは、フッ素置換アルキル基を有する γ -スルトン化合物を用いることにより、より安定な被膜形成が可能になるためと考えられ、このことから、 γ -スルトンにおいて、置換基はフッ素置換アルキル基の方が好ましいと思われる。

【0035】（実験2）この実験では、添加剤の非水系

電解液への好適な添加量を調べた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF₆を0.5mol/l溶かした溶液に、さらに α -ヘプタフルオロプロピル γ -スルトンを非水系電解液に対して、0.001～4.0mol/lの添加範囲で変化させて各非水系電解液を調製した。これらの非水系電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして電池A10～A15を準備した。その後、各電池を前記実験1と同じ条件でサイクル試験を行った。

【0036】この結果を表2に示す。なお、表2には、本発明電池A9及び比較電池B1の結果も表1より転記して示してある。

【0037】

【表2】

電池	α -ヘプタフルオロプロピル γ -スルトン 添加量 (mol/l)	初期放電容量 (mAh)	50サイクル後 容量 (mAh)	放電容量 残存率 (%)
A10	0.001	598	467	78.1
A11	0.01	598	481	80.4
A12	0.1	597	501	83.9
A9	1.0	596	516	86.5
A13	2.0	594	511	86.1
A14	3.0	593	479	80.8
A15	4.0	591	458	77.5
B1	—	598	426	71.3

(6)

特開2000-235866

9

【0038】表2に示すように、本発明電池A9及びA11～A14のサイクル特性が特に良い。この事実から、 α -ヘptaフルオロプロピル- γ -スルトンを非水系電解液に対して、0.01～3.0mol/lとなるように添加混合して使用することが好ましいことがわかる。

【0039】なお、 α -ヘptaフルオロプロピル- γ -スルトン以外の γ -スルトン化合物を使用する場合も、添加量が0.01～3.0mol/lとなるように使用することが好ましいことを別途確認した。

【0040】(実験3)この実験では、電解質塩の種類とサイクル特性の関係を調べた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、表3に

電池	電 解 質 塩 種	初期 放電容量 (mAh)	500時間 容量 (mAh)	放電容量 残存率 %
A9	LiPF ₆	596	516	86.5
A16	LiBF ₄	593	506	85.4
A17	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	591	507	85.8
A18	LiAsF ₆	589	495	84.1
A19	LiSbF ₆	586	490	83.6
A20	LiAlF ₄	585	488	83.5
A21	LiClO ₄	589	497	84.4
A22	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	593	503	84.8
B1	LiPF ₆	598	426	71.3

【0043】表3に示すように、本発明電池A9、A16及びA17のサイクル特性が特に良い。この事実から、電解質塩としては、LiPF₆、LiBF₄及びLiN(C₂F₅SO₂)₂を使用することが好ましいことが分かる。

【0044】(実験4)この実験では、各電池の充電保存特性を調べた。本発明電池A1～A22及び比較電池B1、B2について、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで3.0Vまで充電した。その後、200mAで4.2Vまで充電し、この状態で60℃、20日間保存試験を行った。また、各電池の保存に伴う放電容量の変化は200mAで3.0Vまで放電して測定した。

【0045】図1は、本発明電池A1～A22及び比較電池B1、B2について、各電池の保存後の放電容量

10

を示す種々の電解質塩を0.5mol/l溶かした溶液に、 α -ヘptaフルオロプロピル- γ -スルトンを非水系電解液に対して1.0mol/lとなるように添加混合して非水系電解液を調製し、これらの非水系電解液を使用したこと以外は実験1と同様にして本発明電池A16～A22を作製し、次いで実験1と同じ条件のサイクル試験を行った。

【0041】結果を表3に示す。なお、表3には、本発明電池A9及び比較電池B1の結果も表1より転記して示してある。

【0042】

【表3】

を、縦軸に放電容量(mAh)、横軸に保存期間(日)をとって示したものである。

【0046】図1に示すように、本発明電池A1～A22では比較電池B1、B2に比べて、保存後の放電容量が大きく、保存特性に優れていることが分かる。これは、 γ -スルトン化合物が、負極と電解液の界面に被膜を形成し、この被膜によって保存状態における電解液が安定化するためと考えられる。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、 γ -スルトン化合物を非水系電解質中に含有させることにより、充放電サイクル特性及び保存特性に優れた非水系電解質二次電池とすることができる。

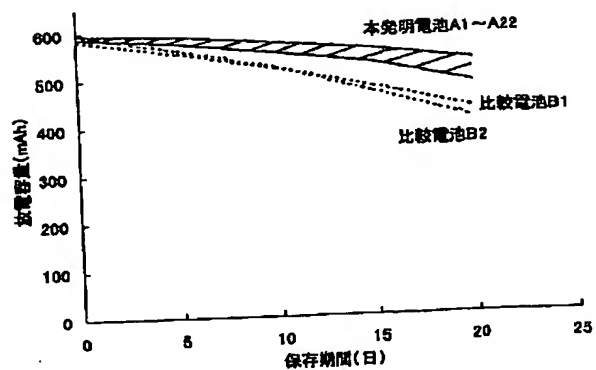
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池及び比較電池の保存特性を示す図。

(7)

特開2000-235866

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

、 Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL02 AL06
AL07 AL12 AM00 AM01 AM02
AM03 AM07 AM16 DJ08 EJ11
HJ02 HJ07 HJ10